Ueber das

Hydrazin des Paraditolylamins.

Ueber die

Synthese des Naphtyldiphenylmethans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität München

vorgelegt

von

Adolf Lehne

aus Mainz.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1880.

Ueber das

Hydrazin des Paraditolylamins.

Ueber die

Synthese des Naphtyldiphenylmethans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität München

vorgelegt

von

Adolf Lehne

aus Mainz.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1880.

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München im Winter 1879/80 und Frühjahr 1880 ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. A. Baeyer und Herrn Prof. Emil Fischer sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für den mir bei dieser Arbeit, sowie bei meinen hiesigen Studien gütigst ertheilten Rath und Beistand.

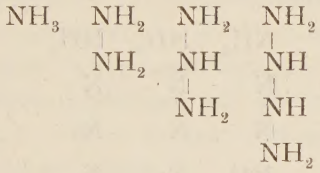
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554609_0102

Vom dreiwerthigen Stickstoffe ausgehend, kann man folgende den Kohlenwasserstoffreihen analoge „Azowasserstoffreihen“ entwickeln.

Der Grubengasreihe entspricht die

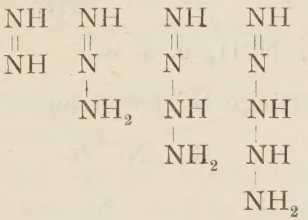
1. Reihe



worin jedes Glied sich von dem benachbarten durch NH unterscheidet.

Der Aethylenreihe analog ist die

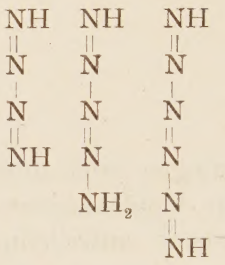
2. Reihe



N_2H_2, N_3H_3, N_4H_4 u. s. w. NH ist auch hier die Differenz zwischen den einzelnen Gliedern.

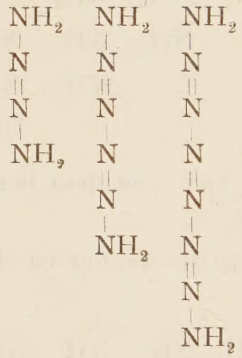
Ausserdem ist noch die dritte Reihe von Azowasserstoffen möglich:

3. Reihe



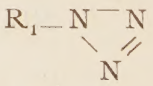
N_4H_2, N_5H_3, N_6H_2 u. s. w.

Die 4. Reihe



N_4H_4, N_6H_4, N_8H_4 u. s. w.

und der einwerthige Stickstoffring:



Vergleichen wir hiermit die bekannten Stickstoffverbindungen, so lassen sich dieselben zwar alle

ohne Schwierigkeit als Abkömmlinge der Azowasserstoffe auffassen, doch fällt sofort auf, dass ihre Zahl eine verhältnissmässig sehr geringe und dass wir ausser dem Ammoniak keinen der Azowasserstoffe in freiem Zustande kennen.

Der Grund hierfür ist in der geringen Affinität des freien Stickstoffs zu suchen; durch seine Beständigkeit wird die Bildung seiner Verbindungen erschwert, andrerseits erscheinen diese zur Zersetzung geneigter, durch das Bestreben des Stickstoffs in den gasförmigen Aggregatzustand zurückzukehren.

Dass wir trotzdem viele und darunter sehr beständige organische Stickstoffverbindungen kennen, ist vor allem dem gegen zersetzende Agentien schützenden Einflusse zuzuschreiben, welchen die Anwesenheit von beständigen kohlenstoffhaltigen Atomgruppen z. B. von Alkoholradicalen auf die Stickstoffverbindungen ausübt; näher hierauf einzugehen wird sich später Gelegenheit bieten.

Wenn wir nun die einzelnen organischen Stickstoffverbindungen mit Berücksichtigung der Azowasserstoffe in's Auge fassen, so müssen wir zunächst daran erinnern, wie schon lange die Amide[1]) und später auch die Imide, Nitrile, secundären und tertiären Amine als Ammoniakderivate betrachtet wurden.

Als Abkömmlinge der $N_2 H_4$ Gruppe, sind die Nitrosamine anzusehen.

Diese wurden von Werthheim und Geuther fast gleichzeitig entdeckt, welche dieselben durch Ein-

1) Liebig „Handwörterbuch der Chemie“ I. 699.

wirkung von salpetriger Säure auf die secundären Amine erhielten.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > NH + NO_2H = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N - N : O + H_2O$$

In der Gruppe N_2H_4 sind demnach 2 Wasserstoffatome durch die Phenylreste, 2 durch Sauerstoff vertreten.

Als Derivate der N_2H_4 Gruppe sind ferner die Hydrazoverbindungen und die Hydrazine zu betrachten.

Die bei der Reduction des Nitrobenzols oder seiner homologen entstehenden Hydrazokörper bilden nebst den gleichzeitig entstehenden Azoverbindungen, die ersten Körper, bei welchen man mit Berücksichtigung der Entstehungsweise und der Atomwerthigkeit darauf angewiesen war, eine Stickstoffverkettung anzunehmen.

$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5 . N - H$	C_6H_5N
$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5 . N - H$	C_6H_5N
Nitrobenzol	Hydrazobenzol	Azobenzol.

Im Hydrazobenzol und seinen Homologen sind demnach die Alkoholradicale auf die N_2H_4 Gruppe gleichmässig vertheilt.

Von dem 1. Gliede der 2. Reihe.

$$\begin{matrix} NH \\ \| \\ NH \end{matrix}$$

lassen sich die Azo- und Diazokörper ableiten.

Die Diazoverbindungen wurden bekanntlich von P. Griess entdeckt und von ihm und Kekulé ein-

gehend untersucht. Kekulé erkannte zuerst ihre Struktur und stellte für das sogenannte freie Diazobenzol die Formel

$$\begin{matrix} N & C_6H_5 \\ \| & \\ N-OH & \end{matrix}$$ auf.

Die Richtigkeit derselben wurde ausser Frage gestellt durch die Existenz der Tetrabrombenzoldiazosulfosäure[1]) und die nahen Beziehungen, welche E. Fischer[2]) zwischen den Diazobenzol- und primären Hydazinverbindungen nachwies.

Die meisten Diazoderivate werden durch Reductionsmittel unter Spaltung der Stickstoffgruppe zersetzt. Mit schwefligsauren Alkalien bilden sie dagegen beständigere Verbindungen und durch Reduction dieser und der Diazoamidokörper, welche ebenfalls die Stickstoffgruppe in beständigerer Form enthalten, gelang es E. Fischer die doppelte Stickstoffbindung in einfache überzuführen und zu den Hydrazinen zu gelangen, welche sich von den Diazokörpern in derselben Weise unterscheiden wie die Aethylen- von den Aethanderivaten.

$\begin{matrix} N-C_6H_5 \\ \| \\ N-OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} NH_2 \\ \| \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}$
Diazobenzol.	Phenylhydrazin.

Die Constitution der Azokörper steht in sehr naher Beziehung zu derjenigen der Diazokörper.

$$\begin{matrix} N-C_6H_5 \\ \| \\ N-C_6H_5. \end{matrix}$$

Azobenzol.

1) Berl. Ber. X. 1537.

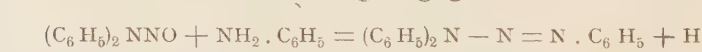
2) „Ueber die Hydrazinverb." S. 36.

Die grosse Beständigkeit der Azoverbindungen gegenüber den leicht zersetzlichen Diazokörpern spricht sehr für die Ansicht, dass eine Stickstoffkette sehr schwierig zu sprengen ist, wenn ihre Endglieder durch schützende Alcoholradicale gebildet werden.

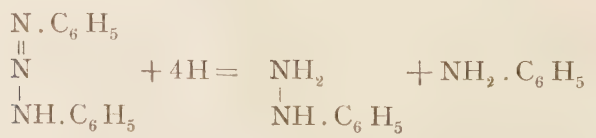
Von der 2. Gruppe der 2. Reihe leiten sich die Diazoamidoverbindungen ab.

Diazoamidobenzol.

Diese Verbindungen, welche ebenfalls von P. Griess entdeckt wurden, entstehen durch Einwirkung der Salze der Diazoverbindungen auf primäre und secundäre Amine. Sehr interessant ist ihre von O Witt beobachtete Bildung durch Condensation von Nitrosaminen mit primären Amidokörpern, weil damit eine weitere Synthese stickstoffreicherer Verbindungen gegeben ist.

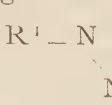


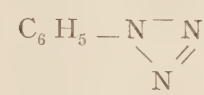
Durch Wasserstoffaddition wird auch bei den Diazoamidokörpern die doppelte Bindung des Stickstoffs gelöst und ein Atom desselben in Folge dessen eliminirt.



Diazoamidobenzol. Phenylhydrazin.

Als Abkömmlinge des Stickstoffringes



sind Diazolbenzolimid  und seine

Homologen anzusehen. Kekulé hat zuerst[1]) diese Formel als wahrscheinlich bezeichnet, E. Fischer dieselbe bestätigt durch die Ueberführung von Phenylhydrazin in Diazobenzolimid mittelst salpetriger Säure.

Die Hydrazinverbindungen wurden bekanntlich von E. Fischer entdeckt und ihre Eigenschaften an charakteristischen Vertretern in der aromatischen und Fettreihe eingehend untersucht.

Fischer leitet sie in Anbetracht ihrer Bildungsweise und Reactionen von der Gruppe N_2H_4, welche von ihm den Namen „Hydrazingruppe“ erhielt, ab und unterscheidet zwischen primären und secundären Basen, je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale vertreten sind. Die primären Basen stellt er, wie schon erwähnt, durch Reduction der schwefligsauren Diazobenzoloder der Diazoamidoverbindungen, die secundären durch Reduction der entsprechenden Nitrosamine dar.

Die Hydrazine unterscheiden sich in ihrem chemischen Verhalten scharf von den indifferenten Azokörpern und Nitrosaminen und andrerseits von den leicht zersetzlichen Diazoverbindungen; sie sind

1) Lehrbuch 3. 230.

im Vergleich zu ihrer grossen Reactionsfähigkeit sehr beständig.

Einzugehen auf die genauere Beschreibung der allgemeinen Eigenschaften der Hydrazine unterlasse ich im Hinweis auf die ausführlichen Angaben E. Fischer's, auf welche ich ohnedies bei Anführung meiner eigenen Untersuchungen mich häufig beziehen muss.

Hier möchte ich vor Allem noch auf den Uebergang der Hydrazine in die von E. Fischer entdeckten Tetrazonverbindungen und auf deren theoretische Bedeutung aufmerksam machen.

Die Tetrazone entstehen unter geeigneten Umständen durch Oxydation der secundären Hydrazine nach der Gleichung:

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5\\C\ H_3\end{matrix}\!>\!NNH_2 + 2O = \begin{matrix}C_6H_5\\C\ H_3\end{matrix}\!>\!N-N=N-N<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C\ H_3\end{matrix} + 2H_2O$$

Methylphenylhydrazin. Dimethyldiphenyltetrazon.

Es sind gut krystallisirende Substanzen, welche von Oxydations- und gelinden Reductionsmitteln nicht verändert werden, dagegen von verdünnten Mineralsäuren und selbst von concentrirter Essigsäure mit grösster Leichtigkeit in der Art zersetzt werden, dass sie die Hälfte des Stickstoffs verlieren und in die Aminbasen übergehen.

Die Tetrazone sind als Derivate des 1. Gliedes der 4. Reihe

$$\begin{matrix}NH_2\\|\\N\\\|\\N\\|\\NH_2\end{matrix}$$

aufzufassen. Versuche, welche E. Fischer anstellte, durch Reduction zu einem

Derivate der 4. Gruppe der 1. Reihe zu gelangen, zu: NH_2
|
NH
|
NH
|
NH_2- führten zu keinem Resultate, wahrscheinlich desswegen, weil die Anwendung energischer Reductionsmittel, wegen der leichten Zersetzbarkeit der Tetrazone durch Säuren ausgeschlossen war.

Als Ausgangsmaterial zu stickstoffreicheren Verbindungen werden die Tetrazone höchst wahrscheinlich grosse theoretische Bedeutung erlangen.

Ich lasse meine Untersuchungen über das Ditolylhydrazin, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Emil Fischer unternahm, folgen.

Paraditolylamin.

Das Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Untersuchung bildete Paraditolylamin.

Dieses wurde im Jahre 1866 von Girard, de Laire und Chapoteaut[1]) durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Toluidin mit salzsaurem Toluidin dargestellt und als weisse krystallisirbare Substanz, die bei etwa 350° siedet, beschrieben.

Eingehender hat nach diesen Chemikern N. Gerber[2]) die Eigenschaften des Ditolylamins untersucht; er stellte unter anderem die Benzoyl-, Acetyl- und Aethylverbindungen, ausserdem einige Halogenderivate dar.

---

1) Jahresber. 66. 432.

2) Jahresb. 74; dessen Dissertation, Zürich 1874.

Herr Professor E. Fischer erhielt eine grössere Menge Paraditolylamin von den Herrn Weiler in Cöln zugesandt und hatte die Güte mir einen Theil desselben zur Verfügung zu stellen.

Das Präparat stellte strahlig krystallinische Massen von hellbrauner Farbe dar und wurde durch einmaliges Umkrystallisiren in seideglänzenden Nadeln erhalten; diese schmolzen bei 78,5°; Gerber gibt 78—79° an.

Ditolylnitrosamin.

Nach Gerber[1]) gibt salpetrige Säure in der essigsauren Lösung des Ditolylamins kleine orangefarbene Nädelchen „vielleicht ein Nitrosoproduct".

Ich benutzte das von E. Fischer[2]) zur Darstellung der Nitrosamine empfohlene Verfahren und erhielt stets quantitative Ausbeuten.

Eine Lösung von 20 gr. Ditolylamin in Alkohol wird mit 20 gr. Salzsäure (spec. Gew. 1,21) und sodann allmälig mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 18 gr. salpetrigsauren Natriums versetzt Das gebildete Nitrosamin, welches in Weingeist sehr schwer löslich ist, scheidet sich zum grössten Theil als gelbe, glänzende Krystallmasse ab. Wenn alles salpetrigsaure Natrium zugegeben ist, fällt man mit Wasser vollständig aus, bringt auf's Colirtuch und wäscht gut mit heissem Wasser aus.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man das Nitrosamin völlig rein in Form goldgelber, hohler Krystalle, welche oft centimeterlang werden.

1) Dissert. S. 29.

2) „Ueber die Hydrazinverbindungen" München 1877 S. 87; 110.

Der Schmelzpunkt liegt bei 100—101°.

Mit concentrirter Schwefelsäure und mit Phenol erhält man die für alle Nitrosamine charakteristische Liebermann'sche Farbreaction.

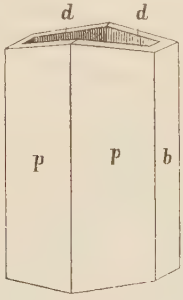
0,3184 gr. gaben 35 C. C. Stickstoff bei 11,5° und 712 M. M. Druck.

0,262 gr. gaben 0,713 CO_2 und 0,149 H_2O.

Berechnet für $(C_7H_7)_2$ NNO	Gefunden
C 74,3	74,2
H 6.2	6.3
N 12.3	12.2

Die Verbindung ist in Aether, Benzol und Ligroin leicht, in Alcohol schwer löslich.

Der Freundlichkeit des Herrn Professor Carl Haushofer in München danke ich beistehende krystallographische Angaben und Skizze.



Ditolylnitrosamin (aus Ligroin kr.)

Rhombisch. a : b : c = 0,3466 : 1 : 0,2272.

Prismatische Krystalle der Combination

$\infty P\,(110) = p, \quad \infty \breve{P} \infty\,(010) = b, \quad \breve{P} \infty\,(011) = d.$

Die Krystalle sind der Mehrzahl nach hohl, die Innenwände werden durch die entsprechenden Flächen p und b gebildet. Durch das

Fehlen einer der Flächen d erhalten die Krystalle gewöhnlich einen klinorhombischen Habitus. — Ebene der optischen Axen rechtwinklig zur Brachydiagonale, parallel der Basis; erste Mittellinie die Brachydiagonale. In dieser Richtung sind im convergenten polarisirten Lichte die Bilder beider optischen Axen sichtbar.

	Kantenwinkel	
	Gemessen:	Berechnet:
p : p =	141° 46′ *	—
p : b =	109° 7′	109° 10′
d : b =	102° 48′ *	—
d : d =	— —	154° 24′

Ditolylhydrazin.

Dieses erhält man durch Reduction des Ditolylnitrosamins in alcoholischer Lösung vermittelst Zinkstaub und Essigsäure.

$$(C_7 H_7)_2 NNO + 4 H = (C_7 H_7)_2 NNH_2 + H_2 O$$

Folgendes Verfahren, welches im wesentlichen demjenigen entspricht, welches von E. Fischer zur Darstellung des Diphenylhydrazins angegeben wird, liefert gute Ausbeute.

Eine alcoholische Lösung des Nitrosamins wird mit einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub versetzt und unter gutem Abkühlen so lange in kleinen Mengen Eisessig hinzugefügt, bis dieser keine Temperaturerhöhung mehr hervorruft. Man trennt sodann vom Zinkstaub und essigsauren Zink, welches sich zum Theil ausscheidet, durch Coliren, destillirt etwa Dreiviertel des Alcohols ab und fällt aus dem Rückstande das Hydrazin mit Wasser.

Man erhält es auf diese Weise als hellgelbe oder bräunliche Masse, welche nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser, zwischen Filtrir-

papier gut abgepresst und aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Es scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in farblosen blättrigen Krystallen ab, welche längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet bei 171—172° schmelzen.

Das Ditolylhydrazin löst sich leicht in Alcohol und Benzol, schwerer in Aether und ist nahezu unlöslich in Ligroïn. Ich benutzte diesen Umstand, um durch Auskochen mit wenig Ligroïn geringe Mengen von Ditolylamin zu entfernen, welche sich bei der Reduction des Nitrosamins bilden.

Die Analyse eines bei 120° getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

0,1962 gr. gaben 0,5685 CO_2 una 0,1372 H_2O

0,2521 gr. gaben 29,5 C. C. Stickstoff bei 11° und 711 MM. Druck

Berechnet für $(C_7 H_7)_2 N NH_2$	Gefunden
C 79,24	79.03
H 7.55	7.70
N 13.21	13.04.

In trocknem Zustande kann das Hydrazin längere Zeit ohne Zersetzung an der Luft aufbewahrt werden; seine Lösungen dagegen in Alcohol, Benzol, Chloroform färben sich bei längerem Stehen dunkler; die Chloroformlösung nimmt eine tiefblaue Färbung an.

Das Hydrazin ist eine schwache, einsäurige Base; es wird von verdünnten Mineralsäuren erst beim Kochen gelöst.

Hydrochlorat des Hydrazins.

Wenn man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit einem bedeutenden Ueberschuss von

concentrirter Salzsäure versetzt und einige Tage stehen lässt, scheidet sich das salzsaure Salz in Gestalt farbloser kleiner Nadeln ab.

Weit einfacher erhält man das Hydrochlorat, wenn man die Base in sorgfältig getrocknetem Aether oder Benzol löst und trockne Chlorwasserstoffsäure einleitet; das salzsaure Salz scheidet sich sehr bald in fester krystallinischer Form ab.

Zur Analyse wurde die Verbindung einige Stunden bei 100° getrocknet;

0,1395 gr. gaben 0,79 ClAg

Berechnet für $(C_7H_7)_2N_2H_2$. ClH	Gefunden
Cl 14,3.	14.0.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und zeigt dieselbe eigenthümliche Dissociationserscheinung beim Erkalten einer heissen Lösung wie das salzsaure Diphenylhydrazin[1]). Die Lösung trübt sich durch Abscheidung von freier Base, bei stärkerem Erhitzen bildet sich dat Hydrochlorat zurück und die Flüssigkeit wird wieder klar

Mit Aetzkalk in einer Röhre von schwerschmelzbarem Glase geglüht, zerfällt das Hydrochlorat unter Bildung erheblicher Mengen von Ditolylamin. Dieses setzt sich am kälteren offenen Theil der Röhre als gelbe krystallinische Masse ab und schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alcohol bei 78,5°.

Benzoylditolylhydrazin.

Während Benzoylchlorid auf eine ätherische Lösung des Diphenylhydrazins schon in der Kälte

1) Fischer l. c. 113.

sofort einwirkt, ist zur Darstellung des Benzoylditolylhydrazins längeres Erwärmen erforderlich.

Eine Lösung von 5 Grm. der reinen trocknen Base in Benzol wird mit 4 Grm. Benzoylchlorid versetzt und im Wasserbade am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Dies ist bei den angeführten Mengenverhältnissen nach etwa 4 Stunden der Fall. Man schüttelt die Reactionsmasse öfters mit verdünnter Natronlauge aus, destillirt einen Theil des Benzols ab und lässt in einer Kältemischung krystallisiren.

Auf diese Weise scheidet sich das Monobenzoylditolylhydrazin in farblosen feinen Nadeln ab. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, nochmals mit Natronlauge und Wasser ausgewaschen und aus Alcohol umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt eines bei 120° getrockneten Präparates liegt bei 186,5°.

0,1551 gr. gaben 13,5 C. C. Stickstoff bei 11° und 708 M. M. Druck.

Berechnet für	Gefunden
$(C_7H_7)_2N_2H.C_6H_5CO$	
N 8,9	8,8

Die Lösungen der Benzoylverbindung zersetzen sich bei längerem Stehen an der Luft; die Benzollösung nimmt dabei eine dunkelgrüne Färbung an.

Mit Wasser längere Zeit gekocht, zerfällt die Verbindung in Ditolylamin und Benzoesäure.

Verhalten des Hydrazins gegen salpetrige Säure.

Während salpetrige Säure die primären[1]) Hydrazine in die Nitrosoverbindung überführt, spaltet

1) Fischer l. c. 25.

sie die secundären[1]) glatt in das Nitrosamin und Stickoxydul.

$$C_6H_5N_2H_3 . ClH + NaNO_2 = C_6H_5N_2H_2NO + ClNa + H_2O$$

$$(C_6H_5)_2N_2H_2 + 2HNO_2 = (C_6H_5)_2N_2O + N_2O + 2H_2O.$$

Um festzustellen, dass diese Zersetzung bei dem Ditolylhydrazin in gleicher Weise stattfinde, wurden etwa 0,5 gr der reinen Base in Alcohol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Beim Hinzufügen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Natrium färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth. Wenn alles salpetrigsaure Natrium zugegeben ist, wird die Zersezung durch gelindes Erwärmen beschleunigt und sodann mit Wasser ausgefällt. Man gewinnt auf diese Weise eine dem angewandten Hydrazin entsprechende Menge Nitrosamin in krystallinischer Form; dieses wurde über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

0,5 gr. Hydrazin gaben 0,48 gr. Nitrosamin.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man die charakteristischen, hohlen Krystalle: Schmelzpunkt 100—101°. Mit concentrirter Schwefelsäure und Phenol zeigt die Verbindung die Liebermann'sche Farbreaction.

Um das gebildete Stickoxydul nachzuweisen, wurde das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen.

Die alcoholische Lösung des Hydrazins wurde zu diesem Zwecke in eine kleine Kochfläche gebracht, und auf diese ein doppelt durchbohrter Kork mit Trichter- und Gasentwicklungsröhre aufgesetzt.

1) Fischer l. c. 94.

Einige Reagenzcylinder wurden mit Quecksilber und ¼ des Volums mit Kalilauge angefüllt, welche dazu diente übergerissene Alcohol-Dampfe und salpetrige Säure aufzunehmen.

Man erwärmt auf dem Wasserbade und erhält so ein farbloses Gas, welches von Wasser völlig absorbirt wird und einen glimmeneen Spahn entzündet.

Die Zersetzung des Ditolylhydrazins durch salpetrige Säure entspricht demnach der Gleichung.

$$(C_7H_7)_2\,NNH_2 + 2\,HNO_2 = (C_7H_7)_2\,NNO + N_2O + 2\,H_2O$$

Verhalten des Hydrazins gegen Brom.

Die Halogone wirken sehr heftig unter Zerstörung der Stickstoffgruppe auf die primären Hydrazine ein. Wenn man Phenylhydrazin mit einer wässrigen kalten Emulsion von Jod schüttelt, gelingt es unter den Zersetzungsproducten Diazobenzolimid, Anilin und geringe Mengen jodhaltiger wahrscheinlich substituirter Aniline nachzuweisen.[1])

Bei Anwendung von Chlor oder Brom erhält man dunkelgefärbte harzige Producte.

Die secundären Hydrazine verhalten sich im wesentlichen analog; auch bei ihnen wird die Stickstoffgruppe gesprengt, doch ist die Einwirkung nicht ganz so heftig; als Endprodukte erhält man Halogenderivate des Amins.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Ditolylhydrazin in Alcohol vorsichtig und in der Kälte Brom hinzu und destillirt sodann einen Theil des Alcohols ab, so scheiden sich am Boden des

1) E. Fischer l. c. 81.

Gefässes schwachbräunlich gefärbte, gut ausgebildete Krystallnädelchen ab. Diese wurden durch Auswaschen mit Weingeist, in welchem sie fast unlöslich, von überschüssigem Brom befreit und aus Alcohol umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt wurde bei 161 - 162° gefunden. Schmelzpunkt und Analyse führten auf das von Gerber[1]) beschriebene Tetrabromditolylamin.

0,2107 gr. gaben 5,5 C. C. Stickstoff bei 707,5 M. M. Druck und 16° C.

0,3264 gr. gaben 0,4751 Br. Ag.

Berechnet für $(C_7 H_5 Br_2)_2 NH$	Gefunden
N 2,8	3,0
Br. 62,3	61,9.

Zur genaueren Vergleichung wurde die Verbindung auch aus Ditolylamin dargestellt. Wenn man sich dabei des obenangeführten Verfahrens bedient, so erhält man das Tetrabromderivat mit grosser Leichtigkeit sofort krystallisirt und nach einmaligem Umkrystallisiren rein, nicht, wie Gerber angibt, als dunkles Oel.

Die Einwirkung des Broms auf Ditolylhydrazin lässt sich demnach durch die Gleichung wiedergeben:

$$(C_7 H_7)_2 NNH_2 + 9\,Br = (C_7 H_5 Br_2)_2 NH + 5\,BrH + N.$$

Verhalten des Hydrazins gegen rauchende Salpetersäure. Hexanitroditolylamin.

Gegen rauchende Salpetersäure verhält sich das Hydrazin wie gegen Brom; die Stickstoffgruppe

[1]) Diss. S. 34.

zerfällt und es bildet sich ein Nitroderivat des Amins.

1 gr. Ditolylhydrazin wurde in einen bedeutenden Ueberschuss der gutgekühlten Säure sehr vorsichtig eingetragen, das Nitroproduct sodann mit Wasser als gelbe amorphe Masse ausgefällt und auf dem Filter ausgewaschen.

Durch Behandlung mit geringen Mengen heissen Eisessigs wird die Verbindung sehr rasch in ausgezeichnet ausgebildete gelbe Kryställchen übergeführt. Die Grösse derselben erlaubte leider nicht, sie zu messen; allem Anscheine nach gehören sie dem rhombischen Systeme an und zeigen vorzüglich die Form der Doppelpyramide, in welcher auch der Schwefel häufig krystallisirt.

Zur Analyse wurde ein Präparat längere Zeit bei 140° getrocknet.

0,3072 gr. gaben 59,5 C. C. Stickstoff bei 15° und 710 M M. Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14} H_8 (NO_2)_6 NH$	
N 20,9	21,1.

Die Verbindung schmilzt bei 258° und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Frisch gefällt, wird sie von Kalilauge mit rothgelber Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgeschieden.

Gerber[1]) erhält aus Ditolylamin durch rauchende Salpetersäure ein gelbgefärbtes Nitroproduct, von welchem er aber nur die Löslichkeitsverhältnisse angibt.

---

1) l. c. S. 29.

Zur Vergleichung wurde diese Verbindung durch Eintragen von Ditolylamin in rauchende Salpetersäure dargestellt. Sie verhält sich in allem genau wie die aus Hydrazin gewonnene; von einer Analyse wurde desshalb abgesehen, weil das eigenthümliche Verhalten gegen Eisessig, die Krystallform und der Schmelzpunkt zur Genüge entschieden.

Die essigsaure Lösung des Hexanitroditolylamins nimmt bei der Reduction mit Zinkstaub sofort eine tiefrothe Färbung an. Durch Zusatz von Kalilauge und Ausschütteln mit Aether gelingt es das gefärbte Reductionsproduct vielleicht Hexa-amidoditolylamin in Lösung zu bringen; an der Luft entfärbt sich diese Lösung sehr bald.

Hexanitroditolylamin entspricht dem Nitroderivat des Diphenylamins, welches unter dem Namen „Aurantia" als gelber Farbstoff in den Handel kommt.

Es lag nahe zu untersuchen, ob sich diese Verbindung aus Diphenylhydrazin durch Salpetersäure bilde. Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Probe des Hydrazins in essigsaurer Lösung in rauchende Salpetersäure eingetragen.

Aus der mit Wasser ausgefällten schwarzen Reactionsmasse extrahirt Kalilauge einen orangegelben Farbestoff, der durch Säuren wieder ausgefällt wird und mit Aurantia höchst wahrscheinlich identisch ist.

Hier sei noch kurz einer gewissen Regelmässigkeit erwähnt, mit welcher sich durch Eintritt der Nitro-gruppe der Schmelzpunkt ändert.

Schmelzpunkt:		Schmelzpunkt:
Diphenylamin	54°	Ditolylamin 78,5°
Tetranitro —	192°	— —
Hexanitro —	238°	Hexanitro — 258°

Eine Nitrogruppe erhöht demnach bei diesen Körpern den Schmelzpunkt um etwa 30° C.

Verhalten des Ditolylnitrosamins gegen Salpetersäure und Brom.

Das Nitrosamin wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen; unter Abspaltung der Nitrosogruppe wird Hexanitroditolylamin gebildet. Durch das Verhalten des Nitroproductes gegen Eisessig, durch Krystallform und Schmelzpunkt wurde dies leicht constatirt.

Brom wirkt in gleicher Weise auf das Nitrosamin ein. Wenn man zu der alcoholischen Lösung desselben Brom hinzufügt, scheiden sich die bei 162° schmelzenden Nadeln ab, welche auch bei der Analyse auf Tetrabromditolylamin stimmende Zahlen ergaben.

0,1742 gr. gaben 0,2561 BrAg.

Berechnet für $(C_7 H_5 Br_2)_2 NH$	Gefunden
Br 62,3.	62,1.

Oxydation des Ditolylhydrazins.

Oxydationsmittel zersetzen primäre Hydrazine schon in der Kälte mit grösster Leichtigkeit. Aus Phenylhydrazin entsteht in saurer Lösung zunächst Diazobenzol, welches sich mit überschüssigem Hydrazin zu Diazobenzolimid und Anilin umsetzt.[1])

Die secundären Hydrazine sind beständiger gegen oxydirende Agentien; je nach der Natur der-

1) Fischer l. c. 35.

selben und der angewandten Temperatur zerfallen sie in Amine oder in die schon in der Einleitung erwähnten Tetrazonverbindungen.[1])

Bei höherer Temperatur zerfallen die secundären Basen in das Amin und Stickstoff, wahrscheinlich nach der Gleichung:[2])

$$2\,(C_6H_5)_2NNH_2 + O = 2\,(C_6H_5)_2NH + H_2O + N_2.$$

Wendet man dagegen energische Oxydationsmittel wie gelbes Quecksilberoxyd oder eine möglichst neutrale Eisenchloridlösung an und arbeitet in der Kälte, so gelingt es die Tetrazonverbindungen darzustellen:

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!NNH_2 + 2\,O = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!N-N=N-N<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 2\,H_2O$$

Um zunächst das Verhalten des Ditolylhydrazins gegen oxydirende Agentien in der Kälte zu prüfen, wurde eine alcoholische Lösung desselben allmählig mit stark verdünnter Eisenchloridlösung versetzt. Es tritt sofort unter Röthung der Flüssigkeit Reaction ein; doch gelang es nicht durch stärkere Verdünnung und grössere Kälte Stickstoffentwicklung zu verhindern, welche anzeigt, dass die Oxydation weiter geht. Mangel an Material verhinderte ausgedehntere Versuche anzustellen. Doch scheint überhaupt die Tetrazonbildung von der Basicität des betreffenden Hydrazins abhängig zu sein. Denn während aus Methylphenylhydrazin mit Leichtigkeit Dimethyldiphenyltetrazon erhalten wird, bietet die Ueberführung des Diphenylhydrazins, dessen Basi-

1) l. c. 103 ff.
2) l. c. 103.

cität eine weit geringere ist, als die des Methylphenylhydrazins, in Tetrazon weit grössere Schwierigkeiten; man erhält stets nur geringe Ausbeuten.

Es ist demnach nicht unwahrscheinlich, dass die Tetrazonverbindung des Ditolylhydrazins bei seiner geringen Basicität sich überhaupt nicht oder nur in sehr geringen Mengen bildet.

Die Ueberführung in Ditolylamin gelingt mit Quecksilberoxyd oder Eisenchlorid sehr gut.

Gibt man zu einer Lösung der reinen Base in Chloroform unter Erwärmen Quecksilberoxyd, filtrirt dann ab und lässt das Chloroform verdunsten, so erhält man braune Ditolylaminkrystalle, welche nach einmaligem Umkrystallisiren bei 78,5° schmelzen.

Eine alcoholische Lösung der Base wird mit Eisenchlorid versetzt. Es ist lebhafte Stickstoffentwicklung zu bemerken und auf Wasserzusatz fällt nach beendigter Reaction Ditolylamin. Schmelzpunkt 78,5°.

Constitution des Ditolylhydrazins.

Die Bildungsweise aus dem Nitrosamin und alle Eigenschaften des Ditolylhydrazins lassen keinen Zweifel darüber, dass ihm eine dem Diphenylhydrazin vollständig analoge unsymmetrische Constitution zukommt.

Die Tolyl-reste sind auf der einen Seite der Hydrazingruppe:

$$\begin{matrix} C_6H_4 - CH_3 \\ C_6H_4 - CH_3 \end{matrix} > N - NH_2$$

Das Ditolylhydrazin ist mit dem von F. Melms[1])

1) Berl. Ber. 553.

beschriebenen Hydrazotoluol isomer; es unterscheidet sich von diesem in allen Eigenschaften ebenso, wie das Diphenylhydrazin von dem isomeren Hydrazobenzol.

Hydrazotoluol bildet grosse, farblose Tafeln, welche bei 127° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen Azotoluol und Toluidin liefern. Seine Lösung färbt sich auf Säurezusatz sofort roth und scheidet bald Azotoluol ab, während das entsprechende Toluidinsalz in Lösung bleibt. Durch schweflige Säure geht es in das isomere Tolidin über, welches dem Benzidin entspricht.

Eine Vergleichung dieser Eigenschaften mit denjenigen des Hydrazins genügt, um einzusehen, dass keinerlei Aehnlichkeiten zwischen den beiden Isomeren bestehen.

Da bei dem Hydrazotoluol die Tolylgruppen ohne Zweifel symmetrisch auf H_2N-NH_2 vertheilt sind, so ist dies ein weiterer Beweis für die unsymmetrische Constitution des Ditolylhydrazins und, wie mir scheint, überhaupt aller secundären Hydrazine.

Oxydation des Benzoylditolylamins.

Durch Oxydation des Benzoylditolylamins konnte man hoffen, zu einer Dicarbonsäure zu gelangen:

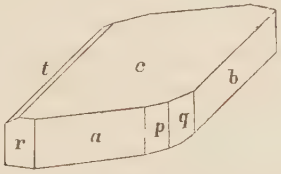
$$\begin{array}{l} \diagup\, C_6H_5CH_3 \\ N - C_6H_5CH_3 \\ \diagdown\, C_6H_5CO \end{array} + 6O = \begin{array}{l} \diagup\, C_6H_5COOH \\ N - C_6H_5COOH \\ \diagdown\, C_6H_5CO \end{array} + 2H_2O$$

Das Benzoylditolylamin wurde nach den Angaben Gerbers[1]) durch Erhitzen von Ditolylamin

1) l. c. S. 18.

in Benzollösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid am Rückflusskühler dargestellt. Ich erhielt die Verbindung in schönen hellgelben Krystallen, welche bei 125° schmelzen.

Herr Professor Haushofer theilte mir über dieselben gütigst mit.



Klinorhomboidisch. $a : b : c = 0{,}6428 : 1 : 0{,}5397$.

Axenwinkel $a : c = \alpha = 79^0\,40'$

$a : b = \beta = 100^0\,51'$

$b : c = \gamma = 92^0\,45'$

Tafelförmige Krystalle der Combination

$\infty \breve{P} \infty (100) = a$, $\infty \breve{P} \infty (010) = b$, $0P (001) = c$, $\infty P_1{}^1 (110) = p$,

$\infty {}_1{}^1P (1\bar{1}0) = r$, $\infty \breve{P}_1{}^1 2 (120) = q$, ${}^1\breve{P}_1 \infty (0\bar{1}1) = t$.

Oft nach der Axe a säulenförmig gestreckt. Die Flächen r und q unvollkommen entwickelt.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : a = (001)\,(100)$	$= 100^0\,33'$ *	—
$c : b = (001)\,(010)$	$= 80^0\,1'$ *	—
$a : b = (100)\,(010)$	$= 90^0\,51'$ *	—
$b : p = (010)\,(\bar{1}10)$	$= 123^0\,22'$ *	—
$c : t = (001)\,(0\bar{1}0)$	$= 151^0\,25'$ *	—
$c : q = (001)\,(120)$	$= 89^0\,9'$	$90^0\,36'$
$b : q = (010)\,(120)$	$= 143^0\,11'$	$142^0\,24'$
$c : r = (001)\,(1\bar{1}0)$	$= 93^0\,38'$	$94^0\,25'$
$b : c = (010)\,(1\bar{1}0)$	$= 119^0\,17'$	$119^0\,17'$
$t : a = (011)\,(100)$	$= 81^0\,42'$	$81^0\,41'$

Im convergenten polarisirten Lichte bilden die Auslöschungsrichtungen auf c mit der Combinationskante a c Winkel von ungefähr 45°.

Verschiedene Versuche zeigten, dass die Oxydation unter Zerfall des Molecüls und Bildung von Benzoësäure stattfindet.

1 gr. der reinen krystallisirten Benzoylverbindung wurde in Eisessig gelöst und allmälig unter Umschütteln und guter Abkühlung eine Lösung von Chromsäure zugefügt.

Wenn man mit Soda neutralisirt und mit Aether extrahirt, so erhält man benzoesaures Natron Durch Zersetzung desselben mit Säuren erhält man Benzoesäure; der Schmelzpunkt, welcher bei 120° gefunden wurde, die Verflüchtigung mit Wasserdämpfen und der eigenthümliche Geruch lassen hierüber keine Zweifel.

Fittig's Oxydationsgemisch wirkt ebenso und gelang es nicht durch verschiedene Abänderungen der Versuchsbedingungen die Oxydation in der gewünschten Weise zu beschränken.

Naphtyldiphenylmethan.[1])

Nachdem durch die Untersuchungen von E. und O. Fischer[2]) der sichere Nachweis geliefert, dass die Anilinfarbstoffe sich von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, dem Triphenylmethan und Tolyldiphenylmethan ableiten, schien es von Interesse, ein Naphtyldiphenylmethan darzustellen, und an den entsprechenden Derivaten desselben zu studiren, ob und in welcher Weise die Naphtylgruppe auf die Farbstoffbildung verändernd einwirke. Im folgenden erlaube ich mir Resultate der dahin zielenden Ver-

1) Berl. Ber. XIII. 358.

2) Anm. Chem. Pharm. 194. 242.

suche, welche auf Veranlassung des Herrn Prof. E. Fischer unternommen wurden, mitzutheilen.

Um zu dem gewünschten Naphtyldiphenylmethan zu gelangen, erschien es im Hinblick auf die Schrank-Hemilian'sche[3]) Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol am geeignetensten, entweder Naphthylphenylcarbinol und Benzol oder Benzhydrol und Naphtalin zu condensiren. Nur die letztere Methode führte zu einem Produkt, dessen Eigenschaften es als Naphtyldiphenylmethan erscheinen lassen.

10 Theile reines Benzhydrol werden mit 15 Theilen Naphtalin und 15 Theilen Phosphorsäure anhydrid im Oelbade 4—5 Stunden lang auf 140—145° erhitzt.

Die braungefärbte Reactionsmasse erstarrt nach kurzer Zeit; sie wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und in Aether gelöst. Man trocknet mit Chlorcalium, destillirt den Aether ab, und fractionirt über freiem Feuer. Ueber der Thermometergrenze geht ein hellgelbes Oel über, welches zum Theil sofort erstarrt und sich durch Behandeln mit Ligroïn oder Eisessig in eine weisse Krystallmasse umwandelt.

Die Substanz wurde zweimal aus Aether umkrystallisirt und einige Stunden bei 120° getrocknet die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{23}H_{18}$	Gefunden I.	II.
C 93.87	93.80	93.61
H 6.13	6.18	6.15.

Der Kohlenwasserstoff löst sich in absolutem Alcohol und Ligroïn sehr schwer, in Aether und Eisessig leichter, sehr leicht in Benzol.

3) Berl. Ber. VII. 1203.

Je nach Beschaffenheit und Menge des angewandten Lösungsmittels erhält man einmal Krystalle, welche bei 134°, das andere Mal solche, welche bei 149° schmelzen. Es gelingt leicht durch Umkrystallisiren oder Schmelzen die erste Modification in die zweite überzuführen.

Der Kohlenwasserstoff sublimirt unzersetzt.

Synthese und analytische Resultate sprechen sehr dafür, dass dem Körper die Zusammensetzung eines Naphtyldiphenylmethans zukommt.

Hemilian[1]) hat meine Mittheilungen bereits bestätigt; er hat Naphtyldiphenylmethan nach demselben Verfahren dargestellt, nur conc. Schwefelsäure als Condensationsmittel angewandt. Er reinigt den Kohlenwasserstoff nach dem Destilliren durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Eisessig und erhält so schneeweisse, nadelförmige Krystalle, welche constant bei 150° schmelzen und bei der Analyse scharf auf die Formel $C_{23}H_{18}$ stimmende Zahlen liefern.

Da Hemilian seine Arbeit fast gleichzeitig mit mir und nur in einem Journal[2]) der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft veröffentlichte, so war mir dieselbe nicht bekannt.

Oxydation des Naphtyldiphenylmethans.

Während die Ueberführung des Triphenylmethans in Carbinol keinerlei Schwierigkeiten bietet, ist mir die analoge Reaction bei dem Naphtyldiphenylmethan bis jetzt weder mit Chromsäure in Eisessiglösung,

1) Berl. Ber. XIII. 678.
2) B. XII. (2) 4.

noch mit Fittig's Oxydationsgemisch gelungen; bei letzterem Verfahren erhielt ich geringe Mengen einer Säure.

Wenn man 2 gr. des reinen Kohlwasserstoffs am Rückflusskühler mit 12 gr. Kalidichromat und 18 gr. Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkel und es ist lebhafte Kohlensäureentwicklung zu beobachten. Nach achtstündigem Kochen findet sich am Boden des Gefässes eine feste grünliche Reactionsmasse. Nach mehrmaliger Behandlung mit heissem Wasser wurde dieselbe mit kohlensaurem Natrium ausgekocht, die rothe Lösung von dem bröckligen, braunen Rückstande abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Wenn dieser zum grössten Theil verflüchtigt ist, erhält man die Säure in kleinen gelben Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisiren farblos sind und constant bei 205—206° schmelzen. Die geringe Ausbeute machte die nähere Untersuchung bis jetzt unmöglich. Aus dem in Soda unlöslichen Theile des Oxydationsproductes gelang es nicht, Krystalle zu erhalten.

Die Entstehung dieser Säure unterscheidet den Kohlenwasserstoff scharf von dem Hemilian'schen Diphenylenphenylmethan $C_{19}H_{14}$, mit welchem er in Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen Aehnlichkeit hat. Diphenylenphenylmethan liefert nämlich bei der Oxydation Benzoylbenzoesäure[1]), deren Schmelzpunkt bei 93—94° liegt.

1) Berl. Ber. XI 838.

Versuche zur Darstellung des Trinitronaphtyldiphenylmethans.

Wenn man den reinen Kohlenwasserstoff in feinvertheiltem Zustande in überschüssige rauchende Salpetersäure (sp. G. 1,4) nach und nach einträgt und für gute Abkühlung sorgt, so wird aus der entstehenden rothen Lösung auf Wasserzusatz ein hellgelbes Nitroprodukt ausgefällt. Dasselbe wird auf einem Filter mit heisem Wasser sorgfältig ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier abgepresst und bei 100° getrocknet.

Es gelang nicht trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, das Nitroprodukt in krystallisirtem Zustand zu erhalten, und scheint dies durch Beimengung insomerer Modifikationen bedingt zu sein.

Löst man den Nitrokörper in Eisessig und reducirt mit Zinkstaub, so entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein hellbrauner, flockiger Niederschlag; dieser wird ausgewaschen und getrocknet

Wenn man eine kleine Probe desselben mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Platinblech erhitzt, so erhält man ein Product, welches von Acohol mit intensiv rother Farbe aufgenommen wird. E. und O. Fischer haben bekanntlich diese Methode zur Ueberführung des Trinitrotriphenylmethans in Fuchsin benützt und zum Nachweis geringer Mengen des Kohlenwasserstoffs empfohlen[1]).

Demnach ist nicht unwahrscheinlich, dass die mit rother Farbe lösliche Verbindung in derselben Beziehung zum Naphtyldiphenylmethan, wie das Fuch-

1) Ann. B. 194. 273.

sin zum Triphenylmethan steht und ihm die Constitution

$$\begin{matrix} NH_2 . C_6 H_4 \diagdown & & \diagup C_{10} H_6 \\ & C & \\ NH_2 . C_6 H_4 \diagup & & \diagdown NH \end{matrix} + (Cl\,H)$$

zukommt.

Ueber α Naphtylphenylcarbinol.

Bei meinen ersten Versuchen zum Naphtyldiphenylmethan zu gelangen, war ich vom α Naphtylphenylketon ausgegangen. Dieses wurde nach der von S. Grucarevic und V. Merz[1]) angegebenen Me- aus Benzoylchlorid und Naphtalin unter Zinkzusatz mit Leichtigkeit in grösserer Menge erhalten. Die Ueberführung desselben in α Naphtylphenylcarbinol bietet keinerlei Schwierigkeiten.

Man reducirt in weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam, destillirt den Alcohol ab, wäscht das zurückbleibende, rothe Oel gut mit Wasser aus, löst in Aether und fractionirt. Ueber 360° geht das Carbinol als schwach gelbgefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch über, welches nach längerem Stehen fest wird. In Alcohol, Aether, Benzol ist es leicht, in Ligroïn sehr schwer löslich; es scheidet sich aus den Lösungsmitteln meistens in weissen, warzigen Krystallen ab, welche constant bei 86,5° schmelzen.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{17} H_{14} O$	Gefunden
C 87.17	87.33
H 5.93	5.89

1) Berl. Ber. VI. 1238.

Das Carbinol bildet mit wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink, prächtig blauviolett gefärbte Condensationsproducte.

Wenn man Phosphorsäureanhydrid auf α Naphtylphenylcarbinol und Benzol im zugeschmolzenen Rohre oder im Oelbade längere Zeit bei 120° einwirken lässt, erhält man nicht, wie erwartet Naphtyldiphenylmethan, sondern α Naphtylphenylketon. Das Benzol wurde bei der Condensation überhaupt nicht angegriffen, was durch einen Versuch ohne Benzol leicht zu constatiren war.

Dass das Product wirklich α Naphtylphenylketon, wurde durch den Schmelzpunkt und das Verhalten einer mit Natrumamalgam reducirten Probe gegen concentrirte Schwefelsäure festgestellt.

Die Condensation von α Naphtylphenylcarbinol mit Benzol gelingt demnach nicht, weil dasselbe durch wasserentziehende Mittel in die oben erwähnten blaugefärbten Condensationsproducte übergeführt wird; diese verwandeln sich bei höherer Temperatur in α Naphtylphenylketon.